

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 32 32 557 A1

51 Int. Cl. 3:  
C 07 C 29/16  
C 07 C 31/125  
C 07 C 31/133

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 32 32 557.6  
1. 9. 82  
17. 3. 83

30 Unionspriorität: 32 33 31  
07.09.81 JP P140664-81

71 Anmelder:  
Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Anw.,  
8000 München

72 Erfinder:  
Hoshiyama, Satoshi; Muto, Hiroyuki; Shinke, Shuzo;  
Otsuka, Kanji; Takigawa, Shinichiro; Yamazaki, Hiroyuki,  
Funabashi, Chiba, JP

54 Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung beschrieben. Das Verfahren umfaßt die Umsetzung eines geradkettigen, verzweigt-kettigen oder alicyclischen Monoolefins, welches 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Bildung eines Alkohols, dessen Kohlenstoffzahl um eins größer ist als die Kohlenstoffzahl des Monoolefins. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch

a) eine erste Reaktionsstufe, in der das Monoolefin unter Verwendung eines Kobaltkatalysators in Gegenwart eines Gasgemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei hoher Temperatur unter hohem Druck zur selektiven Bildung eines Aldehyds hydroformyliert wird, und zwar mit einer Umwandlungsrate des Monoolefins von 50 bis 95 Mol. % bei gleichzeitiger Unterdrückung der Bildung eines Alkohols und anschließender Entfernung des Kobaltkatalysators von dem unreaktierten Olefin und dem gebildeten Aldehyd durch Zersetzung oder Extraktion; und

b) eine zweite Reaktionsstufe, in der das Gemisch des nichtreagierten Monoolefins und des gebildeten Aldehyds, das von dem Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe befreit wurde, mit einem Gasgemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Verwendung eines Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysators bei hoher Temperatur und unter hohem Druck umgesetzt wird, wobei gleichzeitig das nichtreagierte Monoolefin hydroformyliert wird und der Aldehyd unter Bildung des Alkohols hydriert wird. (32 32 557)

DE 32 32 557 A1

DE 32 32 557 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

① Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung, umfassend die Umsetzung eines geradkettigen, verzweigt-kettigen oder alicyclischen Monoolefins mit von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Bildung eines Alkohols, dessen Zahl der Kohlenstoffatome um eins größer ist als die Zahl der Kohlenstoffatome des Monoolefins, gekennzeichnet durch

(a) eine erste Reaktionsstufe, in der das Monoolefin unter Verwendung eines Kobaltkatalysators in Gegenwart eines Gasgemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einer hohen Temperatur unter hohem Druck zur selektiven Bildung eines Aldehyds hydroformyliert wird, wobei die Umwandlung des Monoolefins von 50 bis 95 Mol-% beträgt und wobei die Bildung eines Alkohols unterdrückt wird und anschließend der Kobaltkatalysator von dem nichtreagierten Olefin und dem gebildeten Aldehyd durch Zersetzung oder Extraktion entfernt wird; und

(b) eine zweite Reaktionsstufe, in der das Gemisch des unreaktierten Monoolefins und des gebildeten Aldehyds, das von dem Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe befreit wurde, mit einem Gasgemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Verwendung eines Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysators bei hoher Temperatur unter hohem Druck umgesetzt wird, wobei gleichzeitig das nichtreagierte Monoolefin hydroformyliert wird und der Aldehyd unter Bildung des Alkohols hydriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroformylierung in der ersten Reaktionsstufe durchgeführt wird unter einem Druck von 150 bis 250 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) bei einer Temperatur von 80 bis 180°C.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe durchgeführt wird unter einem Druck von 30 bis 200 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) bei einer Temperatur von 160 bis 250°C.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe durchgeführt wird unter einem Druck von 30 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) bei einer Temperatur von 180 bis 210°C.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobaltkatalysator in der ersten Stufe in einer Menge von 0,05 bis 1,00 Gew.%, ausgedrückt als Kobaltmetall in dem Olefin, verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe in der Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.%, ausgedrückt als Kobaltmetall in dem Olefin, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe um HCo(CO)<sub>4</sub> oder Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der ersten Reaktionsstufe in einem Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 0,8 bis 2,0 vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid 1,0 bis 1,6 beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Additiv zur Unterdrückung der Bildung von hochsiedenden Produkten dem Reaktionssystem in der ersten Reaktionsstufe zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser in einer Menge von 2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Olefin, als Additiv zugesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysator in der zweiten Reaktionsstufe ein Kobaltcarbonyl in einer Menge von 0,2 bis 2,00 Gew.%, ausgedrückt als Kobaltmetall und bezogen auf das Produkt der ersten Reaktionsstufe, sowie ein Trialkylphosphin in einer Menge umfaßt, mit der das Molverhältnis von Phosphor zu Kobalt in einen Bereich von 1,1 bis 5,0 gebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Phosphor zu Kobalt 2,0 bis 3,5 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Trialkylphosphin ausgewählt ist unter Tri-(butyl)-phosphin, Tri-(pentyl)-phosphin, Tri-(hexyl)-phosphin, Tri-(heptyl)-phosphin, Tri-(octyl)-phosphin, Tri-(decyl)-phosphin und Tri-(cyclohexyl)-phosphin.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der zweiten Reaktionsstufe in einem Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1,1 bis 10 vorliegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der von dem unreaktierten Olefin und dem gebildeten Aldehyd in der ersten Reaktionsstufe abgetrennte Kobaltkatalysator als Katalysator für die erste Reaktionsstufe wiederverwendet wird und daß nach Beendigung der Umsetzung der zweiten Reaktionsstufe der Kobaltorganophosphin-Katalysator von dem Reaktionsprodukt abgetrennt wird und als Katalysator für die zweite Reaktionsstufe wiederverwendet wird.

01-09-82

-5-

1A-4019  
NCI-56

NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.  
Tokyo, Japan

---

Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung, bei dem ein Monoolefin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung eines Alkohols umgesetzt wird, dessen Kohlenstoffzahl um eins größer ist als die Kohlenstoffzahl des Monoolefins.

Während der letzten 10 Jahren wurden die sog. Oxoalkohole in großem Umfang für eine Vielzahl von Anwendungszwecken eingesetzt, beispielsweise als Zwischenprodukte für Weichmacher für verschiedene Polymere; als Ausgangsmaterialien für synthetische Detergentien; als Zwischenprodukte für Agrikulturchemikalien; Arzneimittel oder Feinchemikalien, wie Nahrungsmittelzusätze, sowie als unterschiedlichste Lösungsmittel. Der Bedarf an Oxoalkoholen ist da-

her konstant hoch. Die Hersteller stehen mit ihren Bemühungen, derartige Oxoalkohole stetig und kostengünstig zur Verfügung zu stellen, in einer scharfen Konkurrenz. Unter diesen Umständen wurden verschiedene neue katalytische Systeme vorgeschlagen und verschiedene Anstrengungen im Hinblick auf eine Verbesserung des Oxosyntheseverfahrens unternommen.

Insbesondere im Hinblick auf die Ölknappheit in den jüngsten Jahren ist es erwünscht, die Ausbeute an Alkoholen aus Olefin-Rohmaterialien zu verbessern und die für das Verfahren erforderliche Energie möglichst gering zu halten.

Bei den herkömmlichen Oxoverfahren wird üblicherweise ein Kobaltcarbonyl als Katalysator verwendet. Der Kobaltcarbonyl-Katalysator hat eine hohe Aktivität. Dadurch erhält man eine gute Reaktionsrate des Olefins und auch die Selektivität der Umwandlung des Olefins in den korrespondierenden Aldehyd ist ziemlich hoch. Der Alkohol, der anschließend durch Hydrierung des Aldehyds in Gegenwart des Kobaltcarbonyl-Katalysators gebildet wird, neigt jedoch dazu, mit dem Aldehyd im gleichen Reaktionssystem unter Bildung von unerwünschten Produkten, wie Acetal, zu reagieren. Daher weist ein derartiges herkömmliches Verfahren einen Nachteil dahingehend auf, daß die Bildung von Produkten mit hohem Siedepunkt zunimmt, wenn die Umwandlungsrate des Olefins gesteigert wird. Es ist insbesondere fast unmöglich, die Bildung von hochsiedenden Produkten zu unterdrücken, falls die Umwandlungsrate des Olefins auf ein Niveau höher als 95 Mol-% unter den üblichen industriellen Reaktionsbedingungen gesteigert wird. Um den gewünschten Alkohol zu erhalten, muß ferner das Produkt des Oxoverfahrens - nach Entfernung des Kobaltcarbonyl-Katalysators - auf die gleiche Weise hydriert werden. Diese Hydrierung wird gewöhnlich nach einem

Verfahren ausgeführt, bei dem das Produkt des Oxoverfahrens - nach Entfernung des Katalysators - durch eine Festbett-Katalysatorsäule geleitet wird, und zwar unter Wasserstoffdruck bei hoher Temperatur. Als Festbettkatalysator wird gewöhnlich ein Kupferchromit-Katalysator oder ein Nickel- oder Kobalt-Katalysator auf einem Siliciumdioxid- oder Aluminiumoxid-Träger verwendet. In Abhängigkeit von den Oberflächenbedingungen neigt ein derartiger Katalysator dazu, aufgrund verschiedener Nebenreaktionen hochsiedende Produkte zu erzeugen. Die Auswahl des Hydrierungskatalysators ist daher mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden.

In dem Bestreben, diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde ein Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysator mit einem biphilischen (zweifach wirkenden) Liganden, wie dreiwertigem Phosphor, entwickelt. Auf diese Weise kann die Hydroformylierung des Olefins und die Hydrierung des gebildeten Aldehyds in einer einzigen Reaktionsstufe durchgeführt werden (JA-AS 1402/1964). Bei diesem Verfahren kann die Bildung der hochsiedenden Produkte wesentlich unterdrückt und die Stabilität des Katalysators verbessert werden, wodurch der Druck verringert werden kann. Ein weiteres Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, daß bei Verwendung eines geradkettigen Monoolefins als Ausgangsmaterial die Selektivität der Umwandlung des gebildeten Aldehyds in den geradkettigen Alkohol sehr hoch ist, verglichen mit anderen herkömmlichen Verfahren. Ein derartiger Katalysator mit einem biphilischen Liganden, bestehend aus Co und dreiwertigem Phosphor, hat jedoch einen gesteigerten hydridischen Charakter und neigt daher natürlicherweise dazu, unter direkter Hydrierung des Olefins das korrespondierende Paraffin zu bilden. Demgemäß werden selbst bei optimal ausgewählten Bedingungen beträchtliche Mengen an Paraffin als Verunreinigungen ge-



01.09.82

- 4 - 8 -

bildet, wenn man ein geradkettiges, terminales Olefin als Ausgangsmaterial einsetzt. Die gebildete Menge an Verunreinigung hängt jedoch von der Struktur des dreiwertigen Phosphors ab. Falls ein verzweigtes Olefin oder ein inneres Olefin eingesetzt wird, so findet die Umwandlung des Olefins in das Paraffin durch direkte Hydrierung mit einer Selektivität von wenigstens 20 Mol-% des umgewandelten Olefins statt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben erwähnten Schwierigkeiten der herkömmlichen Verfahren zu vermeiden und ein Verfahren zu schaffen, mit dem ein Alkohol in guten Ausbeuten in industriellem Maßstab hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines Alkohols durch Hydroformylierung gelöst, bei dem ein geradkettiges, verzweigt-kettiges oder alicyclisches Monoolefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung eines Alkohols umgesetzt wird, dessen Kohlenstoffzahl um eins größer ist als die Kohlenstoffzahl des Monoolefins. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch

(a) eine erste Reaktionsstufe, in der das Monoolefin unter Verwendung eines Kobaltkatalysators in Gegenwart eines Gasgemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei hoher Temperatur unter hohem Druck hydroformyliert wird unter selektiver Bildung eines Aldehyds, wobei die Umwandlung des Monoolefins von 50 bis 95 Mol-% beträgt, während die Bildung eines Alkohols unterdrückt wird, und wobei anschließend der Kobaltkatalysator durch Zersetzung oder Extraktion von dem nichtreagierten Olefin und dem gebildeten Aldehyd entfernt wird; und

(b) eine zweite Reaktionsstufe, in der das Gemisch des nichtreagierten Monoolefins und des gebildeten

01.09.82

- 5 - 9 -

Aldehyds, das vom Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe befreit wurde, mit einem Gasgemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Verwendung eines Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysators bei hoher Temperatur unter hohem Druck umgesetzt wird, und zwar unter gleichzeitiger Hydroformylierung des nichtreagierten Monoolefins und Hydrierung des Aldehyds unter Bildung des Alkohols.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen erläutert; es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung zur Erläuterung der Bildung verschiedener Produkte bei einem herkömmlichen Oxoverfahren, das gemäß den im folgenden Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde; und

Fig. 2 eine ähnliche Darstellung wie Fig. 1, in der die Ergebnisse erläutert werden, die bei einem anderen herkömmlichen Verfahren erhalten wurden, welches unter den im folgenden Vergleichsbeispiel 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde.

Wie oben erwähnt und in Fig. 1 erläutert, wird bei dem herkömmlichen Oxoverfahren, bei dem ein Kobaltcarbonylkatalysator verwendet wird, eine beträchtliche Menge an hochsiedenden Produkten (die in Fig. 1 als "Polymere" bezeichnet sind) als Verunreinigung gebildet. Diese Tendenz nimmt mit Zunahme der Umwandlungsrate des Olefins zu. Demgegenüber wird bei dem zweiten herkömmlichen Verfahren, bei dem die Hydroformylierung des Olefins und die Hydrierung des gebildeten Aldehyds in einer einzigen Reaktionsstufe in Gegenwart eines Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysators durchgeführt werden, ein Paraffin als Verunreinigung gebildet, und zwar durch die direkte Hydrierung des Olefin-Ausgangsmaterials, wenn auch die

01.09.80

- 6 - 10 -

Bildung hochsiedender Produkte auf diese Weise im wesentlichen unterdrückt werden kann. Das geht aus Fig. 2 hervor.

Erfindungsgemäß wird demgegenüber das Oxoverfahren, d.h. die Hydroformylierung, in zwei Reaktionsstufen durchgeführt. Auf diese Weise kann der Oxoalkohol in einer viel besseren Ausbeute als bei den herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, und dennoch kann der Energieverbrauch wesentlich gesenkt werden.

Bei dem als Ausgangsmaterial verwendeten Monoolefin kann es sich um ein geradkettiges, verzweigt-kettiges oder alicyclisches Monoolefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder um ein Gemisch derartiger Monoolefine handeln.

In der ersten Reaktionsstufe wird das Monoolefin mit einem Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck in Gegenwart eines Kobaltkatalysators umgesetzt. Der Kobaltkatalysator ist vorzugsweise ein Kobaltcarbonyl der Formel  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Die Umsetzung erfolgt unter derartigen Bedingungen, daß das Monoolefin selektiv in den korrespondierenden Aldehyd mit einer Umwandlung von 50 bis 95 Mol-% ohne wesentliche Bildung des Alkohols überführt wird. Genauer gesagt wird die erste Reaktionsstufe auf eine ähnliche Weise wie bei dem herkömmlichen Verfahren unter Verwendung des Kobaltcarbonylkatalysators durchgeführt, die Reaktion wird jedoch in der Weise gesteuert, daß die Umwandlung des Monoolefins von 50 bis 95 Mol-% beträgt. Wie oben erwähnt, ist es äußerst schwierig, die Bildung von unerwünschten, hochsiedenden Produkten zu unterdrücken, falls die Umwandlung 95 Mol-% übersteigt. Anschließend wird der Kobalt-Katalysator aus dem Reaktionsgemisch, das das unreaktierte Olefin und den gebildeten Aldehyd umfaßt, entfernt, und zwar entweder durch Zersetzung des Kataly-

01.10.82

- 7 - 11 -

sytors oder durch Extraktion des Katalysators. Der abgetrennte Kobaltkatalysator kann vorteilhafterweise für die Hydroformylierung in der ersten Reaktionsstufe wiederverwendet werden.

In der zweiten Reaktionsstufe wird das Gemisch des nicht-reagierten Monoolefins und des gebildeten Aldehyds, aus dem der Kobaltkatalysator in der ersten Reaktionsstufe entfernt wurde, mit einem Gasgemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Kobaltorganophosphin-Komplex-Katalysators umgesetzt. Dabei findet die Hydroformylierung des nichtreagierten Monoolefins und die Hydrierung des Aldehyds gleichzeitig statt unter Bildung des angestrebten Alkohols in guter Ausbeute, ohne daß Nebenreaktionen auftreten.

Im folgenden wird eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung im einzelnen erläutert.

In der ersten Reaktionsstufe wird der Kobaltkatalysator dem Olefin-Ausgangsmaterial in einer Menge von 0,05 bis 1,00 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,6 Gew.%, als Kobaltmetall in dem Olefin, zugesetzt. Der Kobaltkatalysator kann in beliebiger Form zugegeben werden, beispielsweise in Form eines anorganischen oder organischen Salzes von Kobalt. Vorzugsweise liegt der Katalysator in einem für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten Katalysatorsystem in einer Form von  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  vor.

Das Olefin, in dem Kobalt aufgelöst ist, wird hydroformyliert, und zwar in Gegenwart eines Gasgemisches von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 0,8 bis 2,0, vorzugsweise von 1,0 bis 1,6, unter einem Druck von 150 bis

250 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) bei einer Temperatur von 80 bis 180°C. Diese Reaktionsbedingungen und die Reaktionszeit werden in Abhängigkeit von der Struktur des Olefins und der Position der Doppelbindung in dem Olefin in einer zweckentsprechenden Weise derart gesteuert, daß die Umwandlung des Monoolefins auf ein Niveau von 50 bis 95 Mol-% gebracht wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Bildung von hochsiedenden Produkten im wesentlichen vollständig zu unterdrücken. Es kann außerdem ein zweckentsprechendes Additiv zugesetzt werden, um die Unterdrückung der Bildung der hochsiedenden Produkte zu gewährleisten. Beispielsweise hat es sich als wirksam erwiesen, Wasser in einer Menge von 2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 3 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Olefin, zuzusetzen.

Aus dem auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukt wird der Kobaltkatalysator nach einem bekannten Verfahren entfernt. Als Verfahren zur Entfernung des Kobaltkatalysators wird es bevorzugt, das Reaktionsgemisch mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung unter erhöhtem Druck zu behandeln. Daraufhin wird das Kobaltcarbonyl in Form seines Natriumsalzes in die wäßrige Phase überführt, und nach der Phasentrennung wird das Natriumsalz in der wäßrigen Phase angesäuert und anschließend als Katalysator für die erste Reaktionsstufe wiederverwendet.

Das bei der Hydroformylierung der ersten Reaktionsstufe erhaltene Reaktionsgemisch, welches im wesentlichen aus dem Aldehyd besteht und frei von Kobalt ist, wird nach einmaligem Ablassen des Drucks als Rohmaterial für die Hydroformylierung der zweiten Reaktionsstufe verwendet. Die Umsetzung der zweiten Reaktionsstufe wird unter Auflösung von Kobalt in dem Produkt der ersten Reaktionsstufe auf die gleiche Weise durchgeführt wie bei der ersten Reaktionsstufe. Die Kobaltkonzentration während die-

01.09.62

- 8 - 13 -

ser zweiten Reaktionsstufe beträgt 0,2 bis 2,00 Gew.% als Kobaltmetall, aufgelöst in dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe. Weiterhin wird Phosphor in Form eines Trialkylphosphins zugesetzt, und zwar in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Phosphor zu Kobalt auf einen Wert von 1,1:5,0, vorzugsweise 2,0:3,5, gebracht wird.

Als Trialkylphosphin, welches zugesetzt werden kann, seien Phosphine mit einer Alkyl- oder Cycloalkylgruppe von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen erwähnt, wie Tri-(butyl)-phosphin, Tri-(pentyl)-phosphin, Tri-(hexyl)-phosphin, Tri-(heptyl)-phosphin, Tri-(octyl)-phosphin, Tri-(decyl)-phosphin und Tri-(cyclohexyl)-phosphin. Diese Phosphine sind leicht verfügbar.

Es ist auch möglich, zunächst einen Komplex von Kobaltcarbonyl und der Phosphorkomponente herzustellen und anschließend den Komplex quantitativ dem Produkt der ersten Reaktionsstufe zuzusetzen.

Das Reaktionsprodukt der ersten Reaktionsstufe, das nun den Kobaltphosphin-Komplex-Katalysator enthält, wird mit einem Gasgemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1,1 bis 10 unter einem Druck von 30 bis 200 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck), vorzugsweise von 30 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck), bei einer Temperatur von 160 bis 250°C, vorzugsweise von 180 bis 210°C, umgesetzt. Es ist wünschenswert, das Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Reaktionssystem in einem Bereich von 1,1 bis 10 aufrechtzuerhalten. Dadurch kann die Bildung von Produkten mit hohem Siedepunkt im wesentlichen unterdrückt werden.

Bei Durchführung der Reaktion unter diesen Reaktionsbedingungen ist es möglich, ein Produkt zu erhalten, das

01.09.82

- 10 - 14 -

sich aus einem Paraffin und dem angestrebten Alkohol zusammensetzung und im wesentlichen frei von Olefin oder Aldehyd ist. Der Gehalt an hochsiedenden Produkten, die durch Nebenreaktionen gebildet werden, ist minimal. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird anschließend einer Destillation unterworfen. Dabei wird das Paraffin abdestilliert und weiter die Hauptmenge des Alkohols destilliert, wobei man den als Endprodukt angestrebten Alkohol erhält. Die den restlichen Alkohol enthaltende Katalysatorlösung aus dem Destillationssumpf kann als Katalysator für die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe wiederverwendet werden.

Der nach dem obigen Verfahren erhältliche Alkohol weist eine hohe Qualität auf und ist im wesentlichen frei von Verunreinigungen.

Industriell kann die vorliegende Erfindung in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden, wodurch eine weitere effektive Verbesserung der Ausbeute erzielt werden kann.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einen 100 ml Edelstahlautoklaven, der mit einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 34 g Propylendimeres- $C_6$ -olefin als Ausgangsmaterial, das 92 Gew.% 2-Methylpenten-1, 5 Gew.% Hexene, 2 Gew.% 2,3-Dimethylbutene und 1 Gew.% 4-Methylpentene umfaßt. Darin werden 0,2 g Dikobalt-octacarbonyl-Kristalle  $[Co_2(CO)_8]$  als Katalysator aufgelöst, die gesondert nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurden (2 g/kg Olefine, ausgedrückt als Kobaltmetall). Nachdem man mit Stickstoff gespült hat,

- 15 -

wird ein Gasgemisch von  $H_2/CO = 1,3$  (Volumenverhältnis) eingespeist, um den Druck in dem Autoklaven auf  $120 \text{ kg/cm}^2$  (Überdruck) zu bringen. Der Autoklav wird in eine elektrische Heizvorrichtung gestellt und allmählich erhitzt. Wenn die Temperatur etwa  $120^\circ\text{C}$  erreicht, beginnt die Gasabsorption. Anschließend wird das Gasgemisch von  $H_2/CO = 1,3$  (Volumenverhältnis) kontinuierlich durch ein Steuerventil in der Weise eingespeist, daß der Druck in dem Autoklaven konstant  $160 \text{ kg/cm}^2$  (Überdruck) beträgt. 30 min nachdem die Temperatur  $140^\circ\text{C}$  erreicht hat, wird das Rühren beendet und das Reaktionsgemisch schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, der Druck wird abgelassen und das Reaktionsgemisch wird aus dem Autoklaven entfernt. Nach der Entfernung des Katalysators wird das Produkt mit Wasser gewaschen und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die quantitative Analyse mittels des Gaschromatographen wurde durchgeführt unter Verwendung von  $C_{11}$ -Normalparaffin als internem Standard. Es wurde festgestellt, daß das Produkt 3,0 Gew.%  $C_6$ -Paraffine, bestehend hauptsächlich aus 2-Methylpentan, 15,0 Gew.% nichtreagierte Olefine, 80,3 Gew.%  $C_7$ -Aldehyde, 1,7 Gew.%  $C_7$ -Alkohole und im wesentlichen keine hochsiedenden Produkte umfaßt.

In einen 100 ml Edelstahlautoklaven, der mit einem Rührer ausgerüstet ist und mit Stickstoff gespült wird, gibt man 40,0 g des Produktes der ersten Reaktionsstufe, um die Umsetzung der zweiten Reaktionsstufe durchzuführen. 0,5 g Dikobalt-octacarbonyl-Kristalle, die nach einem herkömmlichen Verfahren gesondert hergestellt wurden, werden darin aufgelöst (4,3 g/kg der Olefine, als Kobaltmetall) und anschließend werden unter einem Stickstoffstrom 2,16 g eines im Handel erhältlichen Tri-n-octylphosphins eingebracht, um das Molverhältnis von P/Co auf 2 zu bringen. In diesen Autoklaven wird mit einem Druck von  $70 \text{ kg/cm}^2$



01.09.88

- 12 - 16 -

(Überdruck) ein Gasgemisch von  $H_2/CO = 2$  (Volumenverhältnis) eingespeist und der Autoklav wird allmählich aufgeheizt. Wenn die Temperatur etwa  $190^\circ C$  erreicht, beginnt die Gasabsorption. Anschließend wird die Umsetzung bei einer Temperatur von  $200^\circ C$  durchgeführt, während man den Druck mittels eines Steuerventils so einstellt, daß er  $100 \text{ kg/cm}^2$  (Überdruck) beträgt. Nach Vervollständigung der Umsetzung wird der Autoklav allmählich abgekühlt und das Reaktionsprodukt mittels Gaschromatographie analysiert, und zwar bezogen auf den gleichen, oben beschriebenen, internen Standard. Es wurde festgestellt, daß das Produkt 5,5 Gew.%  $C_6$ -Parffine, eine Spurenmenge nichtreagierter Olefine, 0,2 Gew.%  $C_7$ -Aldehyde, 93,6 Gew.%  $C_7$ -Alkohole und 0,7 Gew.% hochsiedende Produkte umfaßt.

#### Vergleichsbeispiel 1

In einen mit einem Rührer ausgerüsteten 100 ml Edelstahlautoklaven gibt man 34 g des als Ausgangsmaterial in Beispiel 1 verwendeten Olefins und löst darin 0,2 g Dikobaltoctycarbonyl-Kristalle als Katalysator auf. Nach Spülen mit Stickstoff wird ein Gasgemisch von  $H_2/CO = 1,3$  (Volumenverhältnis) eingespeist, um den Druck im Autoklaven auf  $120 \text{ kg/cm}^2$  (Überdruck) zu bringen. Der Autoklav wird in eine elektrische Heizvorrichtung gestellt und aufgeheizt. Die Umsetzung wird 3 h und 15 min bei einer Temperatur von  $150^\circ C$  unter kontinuierlichem Einspeisen des Gasgemisches von  $H_2/CO = 1,3$  (Volumenverhältnis) und Aufrechterhaltung des Drucks bei  $160 \text{ kg/cm}^2$  (Überdruck) durchgeführt. Nach Entfernung des Katalysators wird das Reaktionsprodukt mittels Gaschromatographie analysiert. Dabei wurde festgestellt, daß das Produkt 3,7 Gew.%  $C_6$ -Paraffine, 1,1 Gew.% nichtreagierte Olefine, 57,8 Gew.%  $C_7$ -Aldehyde, 17,9 Gew.%  $C_7$ -Alkohole und 19,5 Gew.% hochsiedende Produkte umfaßt.

- 13 - 17 -

Zu 43 g dieses Produktes werden 2 g eines im Handel erhältlichen, pulverförmigen Kupfer-Chromit-Hydrierungskatalysators sowie 2 g eines im Handel erhältlichen, pulverförmigen Nickel-Hydrierungskatalysators gegeben, und die Hydrierungsreaktion wird 4 h bei einer Temperatur von 170°C unter Aufrechterhaltung des Wasserstoffdrucks bei 50 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) durchgeführt. Nach Vervollständigung der Umsetzung wird das Produkt von dem Katalysator abgetrennt und anschließend mittels Gaschromatographie analysiert, und zwar bezogen auf den internen Standard. Dabei wird festgestellt, daß das Produkt 4,9 Gew.% C<sub>6</sub>-Paraffine, 82,8 Gew.% C<sub>7</sub>-Alkohole und 12,3 Gew.% hochsiedende Produkte umfaßt.

#### Vergleichsbeispiel 2

In einen mit einem Rührer ausgerüsteten 100 ml Edelstahlautoklaven gibt man 34 g des in Beispiel 1 als Ausgangsmaterial verwendeten Olefins und löst darin 0,5 g Dikobaltoctacarbonyl-Kristalle als Katalysator auf. Danach werden 2,16 g eines im Handel erhältlichen Tri-n-octylphosphins unter Stickstoffstrom zugesetzt, um das Molverhältnis von P/CO auf 2 zu bringen.

In diesen Autoklaven wird unter einem Druck von 70 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) ein Gasgemisch von H<sub>2</sub>/CO = 2 (Volumenverhältnis) eingespeist und der Autoklav wird erhitzt. Die Umsetzung wird 4 h bei einer Temperatur von 200°C durchgeführt, und zwar unter kontinuierlichem Einspeisen des Gasgemisches von H<sub>2</sub>/CO = 2,0 (Volumenverhältnis), um den Druck bei 100 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) aufrechtzuerhalten. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt entfernt und mittels Gaschromatographie, bezogen auf den internen Standard, analysiert. Es wird festgestellt, daß das Produkt 28,0 Gew.% C<sub>6</sub>-Paraffine, 0,4 Gew.% nichtreagierte Olefine,

01.09.82

- 14 - 18 -

0,4 Gew.% C<sub>7</sub>-Aldehyde, 71,2 Gew.% C<sub>7</sub>-Alkohole und eine Spurenmenge hochsiedender Produkte umfaßt.

### Beispiele 2 bis 5

In einen 100 ml Edelstahlautoklaven, der mit einem Rührer ausgerüstet ist, werden jeweils 50 ml eines jeden der vier verschiedenen Arten Olefine gemäß Tabelle 1 eingefüllt und die zweistufige Hydroformylierung wird gemäß Beispiel 1 bei jeder der vier Arten von Olefinen durchgeführt, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen eingehalten werden. Die jeweiligen Endprodukte führen zu den im letzteren Teil der Tabelle 1 angegebenen Ergebnissen.

Tabelle 1

<u>Beispiel</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Reaktionsbedingungen</u>				
<u>Umsetzung der ersten Stufe</u>				
verwendete Olefine	(1)	(2)	(3)	(4)
Katalysatormenge Co g/kg Olefine [zugesetzt in Form von Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	2,1	6	1,7	3,0
Temperatur (°C)	150	150	140	140
H <sub>2</sub> /CO (Volumenverh.)	1,3	1,3	1,3	1,3
Druck(kg/cm <sup>2</sup> Überdr.)	160	160	160	160
Reaktionszeit (min)	120	60	40	60
<u>Umsetzung der zweiten Stufe</u>				
Menge an Co-Katalysator Co g/kg Olefine	6,0	6,0	4,0	4,0
Trioctylphosphin P/CO (Mol/Mol)	2	2	2	2
Temperatur (°C)	200	200	200	200
H <sub>2</sub> /CO (Volumenverh.)	2,0	2,0	2,0	2,0
Druck (kg/cm <sup>2</sup> Überdr.)	100	100	50	100
Reaktionszeit (min)	180	350	120	180

01-09-82

- 15 - 19 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<u>Beispiel</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Reaktionsprodukt</u> <u>der zweiten Stufe</u>				
<u>Zusammensetzung</u> <u>(Gew.%) (bestimmt</u> <u>mittels Gaschro-</u> <u>matographie)</u>				
Kohlenwasserstoff	7,4	17,8	5,2	12,9
Alkohol	(5)	(6)	(7)	(8)
	91,9	81,9	93,4(9)	86,5
Polymere	0,7	0,3	1,4	0,6

Bemerkungen:

- (1) Isoocten (n-Butendimeres)
- (2) Isononen (Propylentrimeres)
- (3) C<sub>6-9</sub>-geradkettige 1-Olefine (Wachscrackprodukt)
- (4) Cyclohexen
- (5) Isononanol
- (6) Isodecanol
- (7) C<sub>7-10</sub>-Alkohole
- (8) Cyclohexylmethanol
- (9) durchschnittliches Geradketten-Verhältnis = 65,8

B e i s p i e l e 6 und 7

Es wird das gleiche Ausgangsmaterial und die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 2 verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind größtenteils ähnlich denen von Beispiel 2, das P/Co-Verhältnis und das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis werden jedoch gemäß Tabelle 2 geändert.

01.09.82

3232551

- 18 - 20 -

Tabelle 2

Beispiel

6

7

ReaktionsbedingungenUmsetzung der ersten Stufe

verwendete Olefine	Isoocten (n-Butendimeres)	
Katalysatormenge Co g/ kg Olefine [zugesetzt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ]	2,1	2,1
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	150	150
$\text{H}_2/\text{CO}$ (Volumenverh.)	1,3	1,3
Druck ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ Überdr.)	160	160
Reaktionszeit (min)	120	120

Umsetzung der zweiten Stufe

Menge an Co-Katalysator Co g/kg Olefine	6,0	6,0
Trioctylphosphin P/Co (Mol/Mol)	1,1	2,0
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	200	200
$\text{H}_2/\text{CO}$ (Volumenverh.)	2,0	1,1
Druck ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ Überdr.)	100	100
Reaktionszeit (min)	180	180

Reaktionsprodukte der zweiten StufeZusammensetzung (Gew.%)  
(bestimmt durch Gas-  
chromatographie)

Kohlenwasserstoff	7,0	7,2
Alkohol	92,0	92,1
Polymeres	1,0	0,7

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3232557  
C 07 C 29/16  
1. September 1982  
17. März 1983

01.09.82

-21-

3232557

